

**DE19958192**

**Patent number:** DE19958192  
**Publication date:** 2001-06-07  
**Inventor:** BROUWER JAN-WILLEM (DE); QUELLHORST HEIKE (DE); BASTIAN MARCO (DE); KUHM PETER (DE)  
**Applicant:** HENKEL KGAA (DE)  
**Classification:**  
- international: **C23C22/36; C23C22/73; C23C22/83; C25D13/20; C23C22/05; C23C22/73; C23C22/82; C25D13/20; (IPC1-7): C23C22/13; C23C22/82**  
- european: **C23C22/36D; C23C22/73; C23C22/83; C25D13/20**  
**Application number:** DE19991058192 19991202  
**Priority number(s):** DE19991058192 19991202

**Also published as:**



WO0140546 (A1)

**Report a data error here**

**Abstract of DE19958192**

A method for pre-treating metal surfaces, comprising the following steps: a) layer-building phosphatation, b) rinsing and c) cathodic electrophoretic enamelling. In step b) rinsing is carried out with an aqueous solution containing 0.001 - 10g/l of one or several cations of lithium, copper or silver, in addition to a substance which is known to be an accelerator in phosphatation. The cathodic electrophoretic enamelling in step c) can be carried out with a standard lead-containing enamel or with a modern lead-free cathodically depositable electrophoretic enamel without any loss in quality.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 199 58 192 A 1**

51 Int. Cl. 7:  
**C 23 C 22/13**  
C 23 C 22/82

21 Aktenzeichen: 199 58 192.4  
22 Anmeldetag: 2. 12. 1999  
43 Offenlegungstag: 7. 6. 2001

DE 199 58 192 A 1

71 Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

72 Erfinder:  
Brouwer, Jan-Willem, 47877 Willich, DE;  
Quellhorst, Heike, Dr., 40217 Düsseldorf, DE;  
Bastian, Marco, Dr., 40229 Düsseldorf, DE; Kuhm,  
Peter, Dr., 40724 Hilden, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

54 Verfahren zur Phosphatierung, Nachspülung und kathodischer Elektrottauchlackierung

57 Verfahren zur Vorbehandlung von Metalloberflächen, umfassend die Schritte a) schichtbildende Phosphatierung, b) Nachspülung und c) kathodische Elektrottauchlackierung, wobei im Teilschritt b) die Nachspülung mit einer wäßrigen Lösung erfolgt, die 0,001 bis 10 g/l eines oder mehrerer der Kationen von Lithium, Kupfer oder Silber sowie eine in der Phosphatierung als Beschleuniger bekannte Substanz enthält. Die kathodische Elektrottauchlackierung im Teilschritt c) kann mit einem herkömmlichen bleihaltigen, jedoch auch ohne Qualitätsverluste mit einem modernen bleifreien kathodisch abscheidbaren Elektrottauchlack erfolgen.

DE 199 58 192 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Ausschnitt aus einer Verfahrensfolge, wie sie zur Beschichtung von Metalloberflächen insbesondere im Fahrzeugbau üblich ist:

- 5 Phosphatierung gefolgt von einer Nachspülung und einer kathodischen Elektrotauchlackierung. Sie löst zusätzlich das Problem, daß bleiarne oder bleifreie kathodisch abscheidbare Elektrotauchlacke auf einer Phosphatschicht, die mit einer nickelarmen Phosphatierlösung erzeugt wurde, häufig wesentlich schlechtere Korrosionsschutz- und Lackhaftungseigenschaften aufweisen als entweder bleihaltige kathodisch abscheidbare Elektrotauchlacke oder aber bleifreie kathodisch abscheidbare Elektrotauchlacke auf einer Phosphatschicht, die mit einer nickelreichen Phosphatierlösung erzeugt wurden. Das Verfahren ist anwendbar zur Behandlung von Oberflächen aus Stahl, verzinktem oder legierungsverzinktem Stahl, Aluminium, aluminisiertem oder legierungsaluminisiertem Stahl.

- Die Phosphatierung von Metallen verfolgt das Ziel, auf der Metalloberfläche festverwachsene Metallphosphatschichten zu erzeugen, die für sich bereits die Korrosionsbeständigkeit verbessern und in Verbindung mit Lacken und anderen organischen Beschichtungen zu einer wesentlichen Erhöhung der Lackhaftung und der Resistenz gegen Unterwanderung bei Korrosionsbeanspruchung beitragen. Solche Phosphatierverfahren sind seit langem bekannt. Für die Vorbehandlung vor der Lackierung eignen sich insbesondere die Niedrig-Zink-Phosphatierverfahren, bei denen die Phosphatierlösungen vergleichsweise geringe Gehalte an Zinkionen von z. B. 0,3 bis 3 g/l und insbesondere 0,5 bis 2 g/l aufweisen.

- Es hat sich gezeigt, daß durch die Mitverwendung anderer mehrwertiger Kationen in den Zink-Phosphatierbädern Phosphatschichten mit deutlich verbesserten Korrosionsschutz- und Lackhaftungseigenschaften ausgebildet werden können. Beispielsweise finden Niedrig-Zink-Verfahren mit Zusatz von z. B. 0,5 bis 1,5 g/l Manganionen und z. B. 0,3 bis 2,0 g/l Nickelionen als sogenannte Triktion-Verfahren zur Vorbereitung von Metalloberflächen für die Lackierung, beispielsweise für die kathodische Elektrotauchlackierung von Autokarosserien, weite Anwendung. Beispielsweise sei verwiesen auf die EP-B-106 459 und auf die EP-B-228 151.

- Der hohe Gehalt an Nickelionen in den Phosphatierlösungen der Triktion-Verfahren und von Nickel und Nickelverbindungen in den gebildeten Phosphatschichten bringt jedoch insofern Nachteile, als Nickel und Nickelverbindungen aus der Sicht des Umweltschutzes und der Arbeitsplatzhygiene als kritisch eingestuft werden. In letzter Zeit werden daher zunehmend Niedrig-Zink-Phosphatierverfahren beschrieben, die ohne eine Mitverwendung von Nickel zu qualitativ ähnlich hochwertigen Phosphatschichten wie die nickelhaltigen Verfahren führen.

- Beispielsweise beschreibt die DE-A-39 20 296 ein Phosphatierverfahren, das auf Nickel verzichtet und neben Zink und Manganionen Magnesiumionen verwendet. Die hier beschriebenen Phosphatierbäder enthalten außer 0,2 bis 10 g/l Nitrationen weitere als Beschleuniger wirkende Oxidationsmittel, ausgewählt aus Nitrit, Chlorat oder einem organischen Oxidationsmittel. EP-A-60 716 offenbart Niedrig-Zink-Phosphatierbäder, die als essentielle Kationen Zink und Mangan enthalten und die als fakultativen Bestandteil Nickel beinhalten können. Der notwendige Beschleuniger wird vorzugsweise ausgewählt aus Nitrit, m-Nitrobenzolsulfonat oder Wasserstoffperoxid. Auch in der EP-A-228 151 werden Phosphatierbäder beschrieben, die als essentielle Kationen Zink und Mangan enthalten. Der Phosphatierbeschleuniger wird ausgewählt aus Nitrit, Nitrat, Wasserstoffperoxid, m-Nitrobenzoat oder p-Nitrophenol.

- Die DE-A-43 41 041 beschreibt ein Verfahren zur Phosphatierung von Metalloberflächen mit wäßrigen, sauren Phosphatierlösungen, die Zink-, Mangan- und Phosphationen und als Beschleuniger m-Nitrobenzolsulfonsäure oder deren wasserlösliche Salze enthalten, wobei man die Metalloberflächen mit einer Phosphatierlösung in Berührung bringt, die frei von Nickel, Kobalt, Kupfer, Nitrit und Oxo-Anionen von Halogenen ist und die

0,3 bis 2 g/l Zn(II)

0,3 bis 4 g/l Mn(II)

5 bis 40 g/l Phosphationen

- 45 0,2 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonat und

0,2 bis 2 g/l Nitrationen enthält.

Ein ähnliches Verfahren wird in der DE-A-43 30 104 beschrieben, wobei als Beschleuniger anstelle des Nitrobenzolsulfonats 0,1 bis 5 g Hydroxylamin eingesetzt werden.

- 50 In Abhängigkeit von der Zusammensetzung der für die Phosphatierung verwendeten Lösung, dem für das Phosphatierverfahren verwendeten Beschleuniger, dem Verfahren der Aufbringung der Phosphatierlösung auf die Metalloberflächen und/oder auch weiteren Verfahrensparametern ist die Phosphatschicht auf den Metalloberflächen nicht vollständig geschlossen. Es verbleiben vielmehr mehr oder weniger große "Poren", deren Fläche in der Größenordnung von 0,5 bis 2% der phosphatierten Fläche liegt und die im Zuge einer sogenannten Nachspülung ("Nachpassivierung") geschlossen werden müssen, um korrodierenden Einflüssen auf die Metalloberflächen keinen Angriffspunkt zu lassen. Weiterhin verbessert eine Nachpassivierung die Haftung eines anschließend aufgetragenen Lackes.

- Es ist seit langer Zeit bekannt, für diese Zwecke Chromsalze enthaltende Lösungen zu verwenden. Insbesondere wird die Korrosionsbeständigkeit der durch Phosphatierung erzeugten Überzüge durch eine Nachbehandlung der Oberflächen mit Lösungen, die Chrom(VI) enthalten, erheblich verbessert. Die Verbesserung des Korrosionsschutzes resultiert in erster Linie daraus, daß ein Teil des auf der Metalloberfläche abgeschiedenen Phosphats in einen Metall(II)-Chrom-Spinell umgewandelt wird.

Ein wesentlicher Nachteil der Verwendung von Chromsalze enthaltenden Lösungen besteht darin, daß derartige Lösungen hochtoxisch sind. Außerdem wird verstärkt eine unerwünschte Blasenbildung bei der nachfolgenden Applikation von Lacken oder anderen Überzugsmaterialien beobachtet.

- 65 Deswegen wurden zahlreiche weitere Möglichkeiten zur Nachpassivierung phosphatierter Metalloberflächen vorgeschlagen, wie z. B. die Verwendung von Zirkoniumsalzen (NL-PS 71 16 498), Cersalzen (EP-A-492 713), polymeren Aluminiumsalzen (WO 92/15724), Oligo- oder Polyphosphorsäureestern des Inosits in Verbindung mit einem wasserlöslichen Alkali- oder Erdalkalimetallsalz dieser Ester (DE-A-24 03 022) oder auch Fluoriden verschiedener Metalle (DE-

A-24 28 065). Die DE-A-34 00 339 beschreibt eine kupferhaltige Nachspüllösung für phosphatierte Metalloberflächen, wobei mit Kupfergehalten zwischen 0,01 und 10 g/l gearbeitet wird.

Aus Umwelt- und Arbeitsschutzgründen ist man jedoch bestrebt, Phosphatierungsprozesse einzuführen, bei denen in allen Behandlungsstufen sowohl auf den Einsatz von Nickel- als auch von Chromverbindungen verzichtet werden kann. Nikkeelfreie Phosphatierverfahren in Verbindung mit einer chromfreien Nachspülung erreichen derzeit noch nicht auf allen in der Automobilindustrie verwendeten Karosseriematerialien zuverlässig die Anforderungen an Lackhaftung und Korrosionsschutz. Dies gilt insbesondere dann, wenn man nach der Phosphatierung und der Nachspülung einen kathodisch abscheidbaren Elektrotauchlack auf die Metalloberfläche aufbringt, der aus Gründen der Arbeitsplatzhygiene und des Umweltschutzes keine bleihaltigen Verbindungen enthält.

Die DE-A-195 11 573 beschreibt ein Verfahren zur Phosphatierung mit einer Phosphatierlösung, die frei ist von Nitrit und Nickel, und bei der man nach der Phosphatierung mit einer wässrigen Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 3 bis 7 nachspült, die 0,001 bis 10 g/l eines oder mehrerer der folgenden Kationen enthält: Lithiumionen, Kupferionen und/oder Silberionen. Die deutsche Patentanmeldung DE-A-197 05 701 erweitert dies auf nickelarmer Phosphatierlösungen. Diese Dokumente enthalten keinen Hinweis darauf, daß durch die Nachspülung die Nachteile ausgeglichen werden können, die eine bleifreie kathodische Elektrotauchlackierung nach einer nickelfreien Phosphatierung mit sich bringen kann.

Derzeit ist man bemüht, die konventionellen kathodisch abscheidbaren Elektrotauchlacke, die als Katalysator zum Beschleunigen der Vernetzungsreaktion Bleiverbindungen enthalten, durch bleiarmer oder bleifreie kathodisch abscheidbare Elektrotauchlacke zu ersetzen. Diese führen zu einem zufriedenstellenden Korrosionsschutz, wenn die Phosphatierung mit einer Phosphatierlösung erfolgt, die entweder mehr als 100 ppm Nickelionen oder mehr als 1 ppm Kupferionen enthält. Verwendet man jedoch aus Gründen des Umweltschutzes und der Arbeitsplatzhygiene Phosphatierlösungen, die weniger als 100 ppm Nickelionen oder als 1 ppm Kupferionen enthalten, zeigen bleiarmer oder bleifreie kathodisch abscheidbare Elektrotauchlacke zumindest dann unbefriedigende Korrosionsschutzeigenschaften, wenn nach der Phosphatierung auf eine Nachspülung mit einer chromhaltigen Lösung verzichtet wird.

Daher besteht ein Bedarf an einer Verfahrensfolge Phosphatierung/Nachspülung/kathodische Elektrotauchlackierung, bei der auf den Einsatz von Chromverbindungen ganz verzichtet werden kann und bei der man mit Behandlungsbädern arbeitet, die möglichst arm an Nickel und an Blei sein sollen und die nach Möglichkeit auf die Verwendung dieser Metalle ganz verzichten können. Dabei sollen jedoch Korrosionsschutzeigenschaften erzielt werden, die denjenigen nicht nachstehen, die man bei Verwendung einer stark nickelhaltigen Phosphatierlösung und/oder eines bleihaltigen kathodischen Elektrotauchlackes erzielen kann.

Einen Vorschlag zur Lösung dieser Aufgabe beschreibt die DE-A-198 34 796. Gegenstand dieses Dokuments ist ein Verfahren zur Vorbehandlung von Oberflächen aus Stahl, verzinktem Stahl und/oder Aluminium und/oder aus Legierungen, die zu mindestens 50 Gew.-% aus Eisen, Zink oder Aluminium bestehen, umfassend die Verfahrensschritte

- a) schichtbildende Phosphatierung,
- b) Nachspülung,
- c) kathodische Elektrotauchlackierung,

dadurch gekennzeichnet, daß man im Verfahrensschritt a) mit einer zinkhaltigen sauren Phosphatierlösung phosphatiert, die einen pH-Wert im Bereich von 2,5 bis 3,6 aufweist und die

0,3 bis 3 g/l Zn(II),  
 5 bis 40 g/l Phosphationen,  
 mindestens einen der folgenden Beschleuniger  
 0,2 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,  
 0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,  
 0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoationen,  
 0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,  
 1 bis 70 mg/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,  
 0,01 bis 0,2 g/l Nitritionen  
 0,05 bis 4 g/l organische N-Oxide  
 0,1 bis 3 g/l Nitroguanidin  
 und nicht mehr als 50 mg/l Nickelionen enthält,

im Verfahrensschritt b) mit einer wässrigen Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 3 bis 7 nachspült, die 0,001 bis 10 g/l eines oder mehrerer der folgenden Kationen enthält: Lithiumionen, Kupferionen und/oder Silberionen und im Verfahrensschritt c) mit einem kathodisch abscheidbaren Elektrotauchlack lackiert.

Die Erfindung stellt sich die Aufgabe, die mit dem vorstehend beschriebenen Verfahren erzielbare Korrosionsschutzwirkung weiter zu verbessern.

Dies erwies sich überraschenderweise dadurch als möglich, daß man der im Teilschritt b) verwendeten wässrigen Lösung eine oder mehrere Substanzen zugibt, die auf dem technischen Gebiet der Phosphatierung als Phosphatierbeschleuniger bekannt sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft demnach ein Verfahren zur Vorbehandlung von Oberflächen aus Stahl, verzinktem Stahl und/oder Aluminium und/oder aus Legierungen, die zu mindestens 50 Gew.-% aus Eisen, Zink oder Aluminium bestehen, umfassend die Verfahrensschritte

- a) schichtbildende Phosphatierung,

- b) Nachspülung,
- c) kathodische Elektrotauchlackierung,

wobei man

- 5 im Verfahrensschritt a) mit einer zinkhaltigen sauren Phosphatierlösung phosphatiert, die einen pH-Wert im Bereich von 2,5 bis 3,6 aufweist und die

0,3 bis 3 g/l Zn(II),  
5 bis 40 g/l Phosphationen,

- 10 vorzugsweise mindestens einen der folgenden Beschleuniger  
0,2 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,  
0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,  
0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzooationen,  
0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,  
15 1 bis 70 mg/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,  
0,01 bis 0,2 g/l Nitriten  
0,05 bis 4 g/l organische N-Oxide  
0,1 bis 3 g/l Nitroguanidin  
und nicht mehr als 50 mg/l Nickelionen enthält,

- 20 im Verfahrensschritt b) mit einer wäßrigen Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 3 bis 7 nachspült, die 0,001 bis 10 g/l, eines oder mehrerer der folgenden Kationen enthält: Lithiumionen, Kupferionen und/oder Silberionen und im Verfahrensschritt c) mit einem kathodisch abscheidbaren Elektrotauchlack lackiert, dadurch gekennzeichnet, daß im Verfahrensschritt b) die wäßrige Lösung einen oder mehrere Phosphatierungsbeschleuniger ausgewählt aus

- 25 0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,  
0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,  
0,05 bis 2 g/l, m-Nitrobenzooationen,  
0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,  
30 1 bis 70 mg/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,  
0,05 bis 10 g/l organische N-Oxide  
0,1 bis 3 g/l Nitroguanidin  
1 bis 500 mg/l Nitriten  
0,5 bis 5 g/l Chlorationen  
35 enthält.

Das Verfahren liefert auch dann zufriedenstellende Korrosionsergebnisse, wenn der kathodisch abscheidbare Elektrotauchlack nicht mehr als 0,05 Gew.-% Blei bezogen auf die Trockensubstanz des Elektrotauchlacks enthält.

- 40 Anstatt den maximalen Bleigehalt auf die Trockensubstanz des kathodisch abscheidbaren Elektrotauchlacks zu beziehen, kann man die Obergrenze des Bleigehalts in dem anwendungsfertigen wäßrigen Bad des kathodisch abscheidbaren Elektrotauchlacks angeben. Demnach soll der Bleigehalt des Tauchlackbades nicht oberhalb von etwa 150 mg Blei pro Liter Badflüssigkeit liegen. Insbesondere soll der Bleigehalt nicht mehr als etwa 0,01 Gew.-% bezogen auf die Trockensubstanz des Elektrotauchlacks sein. Vorzugsweise werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung kathodisch abscheidbare Elektrotauchlacke eingesetzt, denen keine Bleiverbindungen zugesetzt wurden.

- 45 Der Begriff "schichtbildende Phosphatierung" für den Verfahrensschritt a) ist auf dem betroffenen technischen Gebiet allgemein bekannt. Er bedeutet, daß auf dem Substrat eine kristalline Metallphosphatschicht abgeschieden wird, in die zweiwertige Metallionen aus der Phosphatierlösung eingebaut werden. Bei der schichtbildenden Phosphatierung von eisen- oder zinkhaltigen Oberflächen werden auch Metallionen aus der Metalloberfläche in die Phosphatschicht mit eingebaut. Hiervon unterschieden wird die sogenannte "nicht schichtbildende Phosphatierung". Hierbei behandelt man die  
50 Metalloberfläche mit einer Phosphatierlösung, die keine zweiwertigen Metallionen enthält, die in die sich ausbildende dünne, in der Regel nicht kristalline Phosphat- und Oxidschicht eingebaut werden.

- Die im Verfahrensschritt a) verwendete Phosphatierlösung enthält vorzugsweise keine Kupferionen. Im praktischen Betrieb ist es jedoch nicht auszuschließen, daß solche Ionen zufällig in das Phosphatierbad gelangen. Vorzugsweise werden jedoch dem Phosphatierbad keine Kupferionen absichtlich zugesetzt, so daß erwartet werden kann, daß die Phosphatierlösung nicht mehr als etwa 1 mg/l Kupferionen enthält.

- 55 Erfindungsgemäß verwendet man im Verfahrensschritt a) eine Phosphatierlösung, die nicht mehr als 50 mg/l Nickelionen enthält. Man kann jedoch auf den Zusatz von Nickelionen in die Phosphatierlösung völlig verzichten. Dies ist aus Gründen der Arbeitsplatzhygiene und des Umweltschutzes bevorzugt. Da die Behälter für die Phosphatierlösungen jedoch in der Regel aus nickelhaltigem Edelstahl bestehen, ist nicht auszuschließen, daß Nickelionen aus der Behälteroberfläche in das Phosphatierbad gelangen. Die sich hierdurch einstellenden Nickelgehalte der Phosphatierlösung liegen in der Regel unter 10 mg/l. Demgemäß ist es in der erfindungsgemäßen Verfahrensfolge bevorzugt, mit einer möglichst nickelarmen, vorzugsweise nickelfreien Phosphatierlösung zu arbeiten, die jedoch zumindest nicht mehr als etwa 10 mg/l Nickelionen enthalten soll. Vorzugsweise liegt die Nickelkonzentration unterhalb von 1 mg/l.

- 65 Die im Verfahrensschritt a) der erfindungsgemäßen Verfahrensabfolge eingesetzte Phosphatierlösung enthält vorzugsweise eines oder mehrere weitere Metallionen, deren positive Wirkung auf den Korrosionsschutz von Zinkphosphatschichten im Stand der Technik bekannt ist. Hierbei kann die Phosphatierlösung eines oder mehrere der folgenden Kationen enthalten:

0,2 bis 4 g/l Mangan(II),  
 0,2 bis 2,5 g/l Magnesium(II),  
 0,2 bis 2,5 g/l Calcium(II),  
 0,01 bis 0,5 g/l Eisen(II),  
 0,2 bis 1,5 g/l Lithium(I),  
 0,02 bis 0,8 g/l Wolfram(VI),

5

Dabei ist die Anwesenheit von Mangan besonders bevorzugt. Die Möglichkeit der Anwesenheit von zweiwertigem Eisen hängt von dem weiter unten beschriebenen Beschleunigersystem ab. Die Gegenwart von Eisen(II) im genannten Konzentrationsbereich setzt einen Beschleuniger voraus, der gegenüber diesen Ionen nicht oxidierend wirkt. Hierfür ist insbesondere Hydroxylamin als Beispiel zu nennen. 10

Ähnlich wie in der EP-A-321 059 beschrieben, bringt auch in der erfindungsgemäßen Verfahrensfolge die Gegenwart löslicher Verbindungen des sechswertigen Wolframs im Phosphatierbad Vorteile hinsichtlich Korrosionswiderstand und Lackhaftung. In den erfindungsgemäßen Phosphatierverfahren können Phosphatierlösungen Verwendung finden, die 20 bis 800 mg/l, vorzugsweise 50 bis 600 mg/l, Wolfram in Form wasserlöslicher Wolframate, Silicowolframate und/oder Borowolframate enthalten. Dabei können die genannten Anionen in Form ihrer Säuren und/oder ihrer wasserlöslichen Salze, vorzugsweise Ammoniumsalze, eingesetzt werden. 15

Bei Phosphatierbädern, die für unterschiedliche Substrate geeignet sein sollen, ist es üblich geworden, freies und/oder komplexgebundenes Fluorid in Mengen bis zu 2,5 g/l Gesamtfluorid, davon bis zu 800 mg/l freies Fluorid zuzusetzen. Die Anwesenheit solcher Fluoridmengen ist auch für die Phosphatierbäder im Rahmen der Erfindung von Vorteil. Bei Abwesenheit von Fluorid soll der Aluminiumgehalt des Bades 3 mg/l nicht überschreiten. Bei Gegenwart von Fluorid werden infolge der Komplexbildung höhere Al-Gehalte toleriert, sofern die Konzentration des nicht komplexierten Al 3 mg/l nicht übersteigt. Die Verwendung fluoridhaltiger Bäder ist daher vorteilhaft, wenn die zu phosphatierenden Oberflächen zumindest teilweise aus Aluminium bestehen oder Aluminium enthalten. In diesen Fällen ist es günstig, kein komplexgebundenes, sondern nur freies Fluorid, vorzugsweise in Konzentrationen im Bereich 0,5 bis 1,0 g/l, einzusetzen. 20 25

Für die Phosphatierung von Zinkoberflächen ist es nicht zwingend erforderlich, daß die Phosphatierbäder sogenannte Beschleuniger enthalten. Für die Phosphatierung von Stahloberflächen ist es jedoch erforderlich, daß die Phosphatierlösung einen oder mehrere Beschleuniger enthält. Solche Beschleuniger sind im Stand der Technik als Komponenten von Zinkphosphatierbädern geläufig. Hierunter werden Substanzen verstanden, die den durch den Beizangriff der Säure an der Metalloberfläche entstehenden Wasserstoff dadurch chemisch binden, daß sie selbst reduziert werden. Oxidierend wirkende Beschleuniger haben weiterhin den Effekt, durch den Beizangriff auf Stahloberflächen freigesetzte Eisen(II)-Ionen zur dreiwertigen Stufe zu oxidieren, so daß sie als Eisen(III)-Phosphat ausfallen können. Die im Phosphatierbad der erfindungsgemäßen Verfahrensfolge einsetzbaren Beschleuniger wurden weiter oben aufgeführt. Demnach setzt man vorzugsweise Phosphatierbäder ein, die einen oder mehrere der weiter oben genannten Beschleuniger enthalten. 30 35

Als Cobeschleuniger können zusätzlich Nitrationen in Mengen bis zu 10 g/l zugegen sein, was sich insbesondere bei der Phosphatierung von Stahloberflächen günstig auswirken kann. Bei der Phosphatierung von verzinktem Stahl ist es jedoch vorzuziehen, daß die Phosphatierlösung möglichst wenig Nitrat enthält. Nitratkonzentrationen von 0,5 g/l sollten vorzugsweise nicht überschritten werden, da bei höheren Nitratkonzentrationen die Gefahr einer sogenannten "Stüppbildung" besteht. Hiermit sind weiße, kraterartige Fehlstellen in der Phosphatschicht gemeint. 40

Aus Gründen der Umweltfreundlichkeit ist Wasserstoffperoxid, aus den technischen Gründen der vereinfachten Formulierungsmöglichkeiten für Nachdosierlösungen ist Hydroxylamin, als Beschleuniger besonders bevorzugt. Die gemeinsame Verwendung dieser beiden Beschleuniger ist jedoch nicht ratsam, da Hydroxylamin von Wasserstoffperoxid zersetzt wird. Setzt man Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form als Beschleuniger ein, so sind Konzentrationen von 0,005 bis 0,02 g/l Wasserstoffperoxid besonders bevorzugt. Dabei kann das Wasserstoffperoxid der Phosphatierlösung als solches zugegeben werden. Es ist jedoch auch möglich, Wasserstoffperoxid in gebundener Form in Form von Verbindungen einzusetzen, die im Phosphatierbad durch Hydrolysereaktionen Wasserstoffperoxid liefern. Beispiele solcher Verbindungen sind Persalze, wie Perborate, Percarbonate, Peroxosulfate oder Peroxodisulfate. Als weitere Quellen für Wasserstoffperoxid kommen ionische Peroxide wie beispielsweise Alkalimetallperoxide in Betracht. 45

Hydroxylamin kann als freie Base, als Hydroxylaminokomplex oder in Form von Hydroxylammoniumsalzen eingesetzt werden. Fügt man freies Hydroxylamin dem Phosphatierbad oder einem Phosphatierbad-Konzentrat zu, wird es aufgrund des sauren Charakters dieser Lösungen weitgehend als Hydroxylammonium-Kation vorliegen. Bei einer Verwendung als Hydroxylammonium-Salz sind die Sulfate sowie die Phosphate besonders geeignet. Im Falle der Phosphate sind aufgrund der besseren Löslichkeit die sauren Salze bevorzugt. Hydroxylamin oder seine Verbindungen werden dem Phosphatierbad in solchen Mengen zugesetzt, daß die rechnerische Konzentration des freien Hydroxylamins zwischen 0,1 und 10 g/l, vorzugsweise zwischen 0,2 und 6 g/l, und insbesondere zwischen 0,3 und 2 g/l liegt. Aus der EP-B-315 059 ist bekannt, daß die Verwendung von Hydroxylamin als Beschleuniger auf Eisenoberflächen zu kugelförmigen und/oder säulenartigen Phosphatkristallen führt. Die im Verfahrensschritt b) auszuführende Nachspülung ist als Nachpassivierung solcher Phosphatschichten besonders geeignet. 50 55

Als Beschleuniger kommen weiterhin organische N-Oxide in Betracht, wie sie in der DE-A-197 33 978 näher beschrieben sind. Als organisches N-Oxid ist N-Methylmorpholin-N-Oxid besonders bevorzugt. Vorzugsweise setzt man die N-Oxide in Kombination mit Co-Beschleunigern wie beispielsweise Chlorat, Wasserstoffperoxid, m-Nitrobenzolsulfonat oder Nitroguanidin ein. Nitroguanidin kann auch als alleiniger Beschleuniger verwendet werden, wie es beispielsweise in der DE-A-196 34 685 beschrieben ist. 60

Besonders gute Korrosionsschutzeigenschaften werden mit Phosphatierbädern erhalten, die außer Zink Mangan(II) enthalten. Der Mangangehalt des Phosphatierbades soll zwischen 0,2 und 4 g/l liegen, da bei geringeren Mangangehalten der positive Einfluß auf das Korrosionsverhalten der Phosphatschichten nicht mehr gegeben ist und bei höheren Mangangehalten kein weiterer positiver Effekt eintritt. Gehalte zwischen 0,3 und 2 g/l und insbesondere zwischen 0,5 und 1,5 g/l 65

sind bevorzugt. Den Zinkgehalt des Phosphatierbades stellt man vorzugsweise auf Werte zwischen 0,45 und 2 g/l ein. Infolge des Beizabtrages bei der Phosphatierung zinkhaltiger Oberflächen ist es jedoch möglich, daß der aktuelle Zinkgehalt des arbeitenden Bades auf bis zu 3 g/l ansteigt. In welcher Form die Zink- und Manganionen in die Phosphatierbäder eingebracht werden, ist prinzipiell ohne Belang. Es bietet sich insbesondere an, als Zink- und/oder Manganquelle die Oxide und/oder die Carbonate zu verwenden.

Bei der Anwendung des Phosphatierverfahrens auf Stahloberflächen geht Eisen in Form von Eisen(II)-Ionen in Lösung. Falls die Phosphatierbäder keine Substanzen enthalten, die gegenüber Eisen(II) stark oxidierend wirken, geht das zweiwertige Eisen vornehmlich in Folge von Luftoxidation in den dreiwertigen Zustand über, so daß es als Eisen(III)-Phosphat ausfallen kann. Daher können sich in den Phosphatierbädern Eisen(II)-Gehalte aufbauen, die deutlich über den Gehalten liegen, die Oxidationsmittel-haltige Bäder enthalten. Dies ist beispielsweise in den Hydroxylamin-haltigen Phosphatierbädern der Fall. In diesem Sinne sind Eisen(II)-Konzentrationen bis zu 50 ppm normal, wobei kurzfristig im Produktionsablauf auch Werte bis zu 500 ppm auftreten können. Für das erfindungsgemäße Phosphatierverfahren sind solche Eisen(II)-Konzentrationen nicht schädlich.

Das Gewichtsverhältnis Phosphationen zu Zinkionen in den Phosphatierbädern kann in weiten Grenzen schwanken, sofern es im Bereich zwischen 3,7 und 30 liegt. Ein Gewichtsverhältnis zwischen 7 und 25 ist besonders bevorzugt. Für diese Berechnung wird der gesamte Phosphorgehalt des Phosphatierbades als in Form von Phosphationen  $\text{PO}_4^{3-}$  vorliegend angesehen. Demnach wird bei der Berechnung des Mengenverhältnisses die bekannte Tatsache außer acht gelassen, daß bei den pH Werten der Phosphatierbäder, die üblicherweise im Bereich von etwa 3 bis etwa 3,4 liegen, nur ein sehr geringer Teil des Phosphats tatsächlich in Form der dreifach negativ geladenen Anionen vorliegt. Bei diesen pH-Werten ist vielmehr zu erwarten, daß das Phosphat vornehmlich als einfach negativ geladenes Dihydrogenphosphat-Anion vorliegt, zusammen mit geringeren Mengen an undissoziierter Phosphorsäure und an zweifach negativ geladenen Hydrogenphosphat-Anionen.

Als weitere Parameter zur Steuerung von Phosphatierbädern sind dem Fachmann die Gehalte an freier Säure und an Gesamtsäure bekannt. Die in dieser Schrift verwendete Bestimmungsmethode dieser Parameter ist im Beispielteil angegeben. Werte der freien Säure zwischen 0 und 1,5 Punkten und der Gesamtsäure zwischen etwa 15 und etwa 30 Punkten liegen im technisch üblichen Bereich und sind im Rahmen dieser Erfindung geeignet.

Die Phosphatierung kann im Spritzen, im Tauchen oder im Spritztauchen erfolgen. Die Einwirkungszeiten liegen dabei bei Teilephosphatierung im üblichen Bereich zwischen etwa 1 und etwa 4 Minuten. Bandphosphatierverfahren verwenden Phosphatierzeiten im Bereich von etwa 2 bis etwa 20 Sekunden. Die Temperatur der Phosphatierlösung liegt im Bereich zwischen etwa 40 und etwa 60°C. Vor der Phosphatierung sind die im Stand der Technik üblichen Schritte der Reinigung und der Aktivierung, vorzugsweise mit titanphosphathaltigen Aktivierbädern, vorzunehmen.

Zwischen der Phosphatierung gemäß Verfahrensschritt a) und der Nachspülung gemäß Verfahrensschritt b) kann eine Zwischenspülung mit Wasser erfolgen.

Diese ist jedoch bei Teilephosphatierung nicht erforderlich und es kann sogar Vorteile bieten, auf diese Zwischenspülung zu verzichten, da dann eine Reaktion der Nachspüllösung mit der an der phosphatierten Oberfläche noch anhaftenden Phosphatierlösung erfolgen kann, die sich günstig auf den Korrosionsschutz auswirkt.

Vorzugsweise weist die im Verfahrensschritt b) verwendete Nachspüllösung einen pH-Wert im Bereich von 3, 4 bis 6 und eine Temperatur im Bereich von 20 bis 50°C auf. Die Konzentrationen der Kationen in der im Verfahrensschritt b) eingesetzten wäßrigen Lösung liegen vorzugsweise in folgenden Bereichen:

Lithium(I) 0,02 bis 2, insbesondere 0,2 bis 1,5 g/l, Kupfer(II) 0,002 bis 1 g/l, insbesondere 0,003 bis 0,1 g/l und Silber(I) 0,002 bis 1 g/l, insbesondere 0,01 bis 0,1 g/l. Dabei können die genannten Metallionen einzeln oder im Gemisch miteinander vorliegen. Besonders bevorzugt sind Nachspüllösungen, die Kupfer(II) enthalten.

Der pH-Wert kann, falls erforderlich, mit Ammoniak oder Natriumcarbonat eingestellt werden.

In welcher Form die genannten Metallionen in die Nachspüllösung eingebracht werden, ist prinzipiell unerheblich, so lange gewährleistet ist, daß die Metallverbindungen in den genannten Konzentrationsbereichen der Metallionen löslich sind. Jedoch sollten Metallverbindungen mit Anionen vermieden werden, die die Korrosionsneigung bekanntermaßen fördern, wie beispielsweise Chlorid. Besonders bevorzugt ist es, die Metallionen als Nitrate oder als Carboxylate, insbesondere als Acetate einzusetzen. Phosphate sind ebenfalls geeignet, sofern sie unter den gewählten Konzentrations- und pH-Bedingungen löslich sind. Gleiches gilt für Sulfate. Dabei kann die Anwesenheit von 0,2 bis 2 g/l Phosphationen zu besonders günstigen Korrosionsschutzeigenschaften führen.

Vorzugsweise wird im Verfahrensschritt b) mit einer wäßrigen Lösung nachgespült, die 0,05 bis 1 g/l m-Nitrobenzolsulfationen enthält. Dieser Beschleuniger kann alleine, jedoch auch in Kombination mit anderen Beschleunigern eingesetzt werden. Beispielsweise kann die im Verfahrensschritt b) verwendete wäßrige Lösung außer m-Nitrobenzolsulfationen zusätzlich Chlorationen, vorzugsweise im Mengenbereich zwischen 1 und 5 g/l enthalten.

In einer möglichen Ausführungsform der Erfindung setzt man die Metallionen von Lithium, Kupfer und/oder Silber in den Nachspüllösungen zusammen mit 0,1 bis 1 g/l Hexafluorotitanat- und/oder Hexafluorozirkonationen ein. Dabei ist es bevorzugt, daß die Konzentrationen der genannten Anionen im Bereich von 100 bis 500 ppm liegen. Als Quelle der genannten Hexafluoro-Anionen kommen deren Säuren oder deren unter den genannten Konzentrations- und pH-Bedingungen wasserlösliche Salze, insbesondere deren Alkalimetall- und/oder Ammoniumsalze in Betracht. Die Anwesenheit dieser Hexafluoro-Metallionen ist aber nicht zwingend erforderlich.

In einer speziellen Ausführungsform kann der Verfahrensschritt a) eine sogenannte Vorphosphatierung von Bandmaterial darstellen. Diese Ausführungsform trägt der Entwicklung Rechnung, daß beispielsweise zum Bau von Fahrzeugen und von Haushaltsgeräten immer mehr vorphosphatiertes Material eingesetzt wird. Dieses wird in Bandform an den Hersteller der Bauteile geliefert. Dieser schneidet das Band in Stücke (Bleche), die umgeformt und zu den erwünschten Bauteilen zusammengefügt werden, beispielsweise durch Schweißen oder Bördeln. Während in der Automobilindustrie Karosserien aus vorphosphatiertem Material zumindest derzeit nochmals phosphatiert werden, werden Haushaltsgeräte aus vorphosphatiertem Material nach dem Zusammenbau allenfalls gereinigt, jedoch nicht mehr phosphatiert. Demnach besteht eine spezielle Ausführungsform der vorliegenden Erfindung in einem Verfahren nach einem oder mehreren der An-



sprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man im Teilschritt a) die Oberflächen von Metallbändern aus Stahl, verzinktem Stahl und/oder Aluminium und/oder aus Legierungen, die zu mindestens 50 Gew.-% aus Eisen, Zink oder Aluminium bestehen, im Verfahrensschritt a) phosphatiert, danach aus den Metallbändern Bauteile herstellt, indem man aus den Metallbändern Bleche ausschneidet, diese umformt und mit weiteren Teilen zu den Bauteilen zusammenfügt und anschließend, erwünschtenfalls nach einer Reinigung der Bauteile, die Teilschritte b) und c) durchführt.

Die im Verfahrensschritt a) phosphatierten Metalloberflächen können im Verfahrensschritt b) mit der Nachspüllösung durch Spritzen, Tauchen oder Spritztauchen in Kontakt gebracht werden, wobei die Einwirkungszeit im Bereich von 0,5 bis 10 Minuten liegen soll und vorzugsweise etwa 40 bis etwa 120 Sekunden beträgt. Aufgrund der einfacheren Anlagentechnik ist es vorzuziehen, die Nachspüllösung im Verfahrensschritt b) auf die im Verfahrensschritt a) phosphatierte Metalloberfläche aufzuspritzen.

Ein Abspülen der Behandlungslösung nach dem Ende der Einwirkungszeit und vor der nachfolgenden kathodischen Elektrotacklackierung ist prinzipiell nicht erforderlich. Um eine Verunreinigung des Lackbades zu vermeiden, ist es hierbei vorzuziehen, nach der Nachspülung gemäß Verfahrensschritt b) die Nachspüllösung von den Metalloberflächen abzuspritzen, vorzugsweise mit salzarmem oder entsalztem Wasser. Vor dem Einbringen in das Elektrotacklackbecken können die erfindungsgemäß vorbehandelten Metalloberflächen getrocknet werden. Im Interesse eines rascheren Produktionszyklus unterbleibt jedoch vorzugsweise eine derartige Trocknung.

Im Teilschritt c) erfolgt nun die kathodische Elektrotacklackierung mit einem kathodisch abscheidbaren Elektrotacklack, der auch bleiarm, vorzugsweise jedoch bleifrei sein kann. Unter "bleiarm" wird hierbei verstanden, daß der kathodisch abscheidbare Elektrotacklack nicht mehr als 0,05 Gew.-% Blei bezogen auf die Trockensubstanz des Elektrotacklacks enthält. Vorzugsweise enthält er weniger als 0,01 Gew.-% Blei bezogen auf Trockensubstanz und vorzugsweise keine absichtlich zugesetzten Bleiverbindungen. Beispiele solcher Elektrotacklacke sind im Handel erhältlich. Beispielsweise genannt seien:

Cathoguard® 310 und Cathoguard® 400 der Firma BASF, Aqua EC 3000 der Firma Herberts und Enviropriime® der Firma PPG.

#### Ausführungsbeispiele

Die erfindungsgemäße Verfahrensfolge wurde an Stahlblechen, wie sie im Automobilbau Verwendung finden, überprüft. Dabei wurde folgender in der Karosseriefertigung gebräuchlicher Verfahrensgang im Tauchverfahren ausgeführt:

1. Reinigen mit einem alkalischen Reiniger (3% Ridoline® 1570, 0,3% Ridosol 1270, Henkel KGaA) in Brauchwasser, 55°C, 4 Minuten.
2. Spülen mit Brauchwasser, Raumtemperatur, 1 Minute.
3. Aktivieren mit einem Titanphosphat-haltigen Aktiviermittel im Tauchen (Fixodine® C 9112, Henkel KGaA), Ansatz 0,1% in vollentsalztem Wasser, Raumtemperatur, 1 Minute.
4. Verfahrensschritt a): Phosphatieren mit einem Phosphatierbad folgender Zusammensetzung: (Ansatz in vollentsalztem Wasser)

Zn <sup>2+</sup>	1,3 g/l
Mn <sup>2+</sup>	0,8 g/l
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	13,8 g/l
SiF <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	0,7 g/l
Hydroxylamin	1,1 g/l (als freies Amin eingesetzt)
Freie Säure	1,1 Punkte
Gesamtsäure	24 Punkte

Außer den genannten Kationen enthielt das Phosphatierbad gegebenenfalls Natrium- oder Ammoniumionen zum Einstellen der freien Säure. Temperatur:

50°C, Zeit: 4 Minuten.

Unter der Punktzahl der freien Säure wird der Verbrauch in ml an 0,1-normaler Natronlauge verstanden, um 10 ml Badlösung bis zu einem pH-Wert von 3,6 zu titrieren. Analog gibt die Punktzahl der Gesamtsäure den Verbrauch in ml bis zu einem pH-Wert von 8,2 an.

5. Spülen mit Brauchwasser, Raumtemperatur, 1 Minute.
6. Verfahrensschritt b): Nachspülung mit einer Lösung gemäß Tabelle 1, 40°C, 1 Minute
7. Spülen mit vollentsalztem Wasser.
8. Trockenblasen mit Preßluft
9. Verfahrensschritt c): Beschichten mit einem kathodischen Elektrotacklack:

Pb-haltig: FT 85-7042 (BASF); Pb-frei: Cathoguard 310 (BASF).

Bei den Nachspüllösungen gemäß Tabelle 1 wurden Cu als Acetat eingesetzt. pH-Werte wurden nach oben mit Natriumcarbonat korrigiert.

Die Korrosionsschutzprüfung erfolgte über 10 Runden nach dem VDA-Wechselklimatetest 621-415. Als Ergebnis ist in Tabelle 2 die Lackunterwanderung am Ritz (U/2: halbe Ritzbreite, in mm) eingetragen. Zusätzlich erfolgte eine Lackhaftungsprüfung nach VW Steinschlagtest P3.17.1 über 10 Runden, die nach K-Wert beurteilt wurde. Höhere K-Werte bedeuten schlechtere, niedrigere K-Werte bessere Lackhaftung. Die Ergebnisse sind ebenfalls in Tabelle 2 enthalten.



Tabelle 1

Nachspüllösungen (in vollentsalztem Wasser)

	Lösung 1 (erfindungsgemäß)	Lösung 2 (Vergleich)
Cu	5 ppm	50 ppm
m-Nitrobenzolsulfonat	500 ppm	-
Chlorat	3 g/l	-
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	500 ppm	-
pH	4,0	4,1

Tabelle 2

Korrosionsschutzergebnisse

	Verfahrens- schritt b)	Pb-haltiger KTL (FT 85-7042)		Pb-freier KTL (Cathoguard 310)	
		U/2	K-Wert	U/2	K-Wert
Vergleich	Lösung 2	1,1	7	1,1	7
Beispiel	Lösung 1	0,8	6	0,8	6

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Vorbehandlung von Oberflächen aus Stahl, verzinktem Stahl und/oder Aluminium und/oder aus Legierungen, die zu mindestens 50 Gew.-% aus Eisen, Zink oder Aluminium bestehen, umfassend die Verfahrensschritte

- a) schichtbildende Phosphatierung,
- b) Nachspülung,
- c) kathodische Elektrotauchlackierung,

wobei man im Verfahrensschritt a) mit einer zinkhaltigen sauren Phosphatierlösung phosphatiert, die einen pH-Wert im Bereich von 2,5 bis 3,6 aufweist und die

0,3 bis 3 g/l Zn(II),  
5 bis 40 g/l Phosphationen,  
vorzugsweise mindestens einen der folgenden Beschleuniger  
0,2 bis 2 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen,  
0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,  
0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoationen,  
0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,  
1 bis 70 mg/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,  
0,01 bis 0,2 g/l Nitriten  
0,05 bis 4 g/l organische N-Oxide  
0,1 bis 3 g/l Nitroguanidin

und nicht mehr als 50 mg/l Nickelionen enthält,

im Verfahrensschritt b) mit einer wäßrigen Lösung mit einem pH-Wert im Bereich von 3 bis 7 nachspült, die 0,001 bis 10 g/l eines oder mehrerer der folgenden Kationen enthält: Lithiumionen, Kupferionen und/oder Silberionen und im Verfahrensschritt c) mit einem kathodisch abscheidbaren Elektrotauchlack lackiert, **dadurch gekennzeichnet**, daß im Verfahrensschritt b) die wäßrige Lösung einen oder mehrere Phosphatierungsbeschleuniger ausgewählt aus

0,05 bis 2 g/l, m-Nitrobenzolsulfonationen,  
0,1 bis 10 g/l Hydroxylamin in freier oder gebundener Form,  
0,05 bis 2 g/l m-Nitrobenzoationen,  
0,05 bis 2 g/l p-Nitrophenol,

- 1 bis 70 mg/l Wasserstoffperoxid in freier oder gebundener Form,  
 0,05 bis 10 g/l, organische N-Oxide  
 0,1 bis 3 g/l Nitroguanidin  
 1 bis 500 mg/l Nitritionen  
 0,5 bis 5 g/l, Chlorationen  
 enthält. 5
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man im Verfahrensschritt a) mit einer Phosphatierlösung phosphatiert, die nicht mehr als 1 mg/l, Kupferionen enthält.
3. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man im Verfahrensschritt a) mit einer Phosphatierlösung phosphatiert, die nicht mehr als 10 mg/l Nickelionen enthält. 10
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man im Verfahrensschritt a) mit einer Phosphatierlösung phosphatiert, die zusätzlich eines oder mehrere der folgenden Kationen enthält:
- 0,2 bis 4 g/l Mangan(II),  
 0,2 bis 2,5 g/l Magnesium(II), 15  
 0,2 bis 2,5 g/l Calcium(II),  
 0,01 bis 0,5 g/l Eisen(II),  
 0,2 bis 1,5 g/l Lithium(I),  
 0,02 bis 0,8 g/l Wolfram(VI)
5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man im Verfahrensschritt b) mit einer wäßrigen Lösung nachspült, die 0,001 bis 10 g/l Kupferionen enthält und einen pH-Wert im Bereich von 3, 4 bis 6 aufweist. 20
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man im Verfahrensschritt b) mit einer wäßrigen Lösung nachspült, die 0,05 bis 1 g/l m-Nitrobenzolsulfonationen enthält.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man im Verfahrensschritt b) mit einer wäßrigen Lösung nachspült, die zusätzlich 0,2 bis 2 g/l Phosphationen enthält. 25
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man im Verfahrensschritt b) mit einer wäßrigen Lösung nachspült, die eine Temperatur im Bereich von 20 bis 50°C aufweist.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Nachspüllösung im Verfahrensschritt b) auf die im Verfahrensschritt a) phosphatierte Metalloberfläche aufgespritzt wird. 30
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß man die Nachspüllösung im Verfahrensschritt b) für eine Zeitdauer im Bereich von 0,5 bis 10 Minuten auf die im Verfahrensschritt a) phosphatierte Metalloberfläche einwirken läßt.
11. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß man im Teilschritt a) die Oberflächen von Metallbändern aus Stahl, verzinktem Stahl und/oder Aluminium und/oder aus Legierungen, die zu mindestens 50 Gew.-% aus Eisen, Zink oder Aluminium bestehen, im Verfahrensschritt a) phosphatiert, danach aus den Metallbändern Bauteile herstellt, indem man aus den Metallbändern Bleche ausschneidet, diese umformt und mit weiteren Teilen zu den Bauteilen zusammenfügt und anschließend, erwünschtenfalls nach einer Reinigung der Bauteile, die Teilschritte b) und c) durchführt. 35
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man im Verfahrensschritt c) mit einem kathodisch abscheidbaren Elektrotauchlack lackiert, der nicht mehr als 0,05 Gew.-%, insbesondere nicht mehr als 0,01 Gew.-% Blei bezogen auf die Trockensubstanz des Tauchlacks enthält. 40

45

50

55

60

65